第27卷 第1期 腐蚀科学与防护技术 Vol.27 No.1
2015年1月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Jan. 2015

一种新型锈蚀转化剂的作用机理研究

宋轶黎[1] 胡喜艳[1] 席发臣[2] 雍兴跃[1]

1. 北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室 北京 100029;
2. 中昊北方涂料工业研究设计院有限公司 兰州 730020

摘要：采用SEM和AFM技术研究了锈蚀转化涂层形貌的演化过程，利用XPS技术研究了锈蚀转化剂对Fe^{3+}的转化能力，通过能谱分析和红外光谱技术，研究了锈蚀转化剂中的关键组分，从而推断出锈蚀转化剂的反应机理。结果表明，当锈蚀转化剂涂覆在锈蚀层上，其表面发生了一些化学反应。在72 h后，锈蚀转化涂层由两相融为均匀相，并且表面粗糙度降低。在此过程中，锈蚀层中Fe^{3+}部分转化为Fe^{2+}。生成的Fe^{2+}和剩余的Fe^{3+}则与锈蚀转化剂中的无机阴离子和单宁酸形成稳定的$FePO_4$，$Fe_3(PO_4)_2$，$Zn_3(PO_4)_2$和单宁酸铁络合物构成的保护膜。

关键词：锈蚀转化剂 转化过程 转化机理

中图分类号：TL214 **文献标识码：**A **文章编号：**1002-6495(2015)01-0013-06

Converting Mechanism of a New Type of Rust Converter

SONG Yili[1], HU Xiyan[1], XI Fachen[2], YONG Xingyue[1]

1. State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;
2. North Paint & Coating Industry Research Co.Ltd. of China Haohua, Lanzhou 730020, China

Abstract: The surface morphology of rust converter coating was firstly studied using scanning electron microscopy (SEM) in conjunction with atomic force microscopy (AFM). Then, the conversion of Fe^{3+} in rust-converting coating, which was induced by rust converter, was investigated by XPS technology. Finally, the key compositions of rust converter were characterized by energy dispersive spectrum technology (EDS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) in order to study the converting mechanism of rust converter. It was found that some chemical reactions occurred in rust converter coating after rust layer had been coated with rust converter. After 72 h, the rust converter coating has eventually developed into homogeneous phase, and surface roughness decreased. During this conversion, parts of Fe^{3+} transformed into Fe^{2+}, forming stably inorganic salt film composed of iron phosphate, zinc phosphate and ferrous oxides. At the same time, some organic compounds, for example tannic acid, can complex with Fe^{3+}, and mixed with inorganic salt film, forming stably protective film.

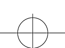
Key words: rust converter, conversion process, converting mechanism

1 前言

钢铁的除锈处理是涂装工艺的重要组成部分，对防腐蚀涂装的成败起着决定性的作用[1]。但是，许多大型建筑、桥梁、船舶等复杂钢结构件在维修过程中由于受施工条件的限制，难以采用机械化施工方法[2]，而只能采用手工或电动工具除锈。一般地，这种除锈方式对于复杂构件难以保证除锈质量。

在20世纪70年代，出现的带锈涂料(即锈蚀转化剂)在一定程度上解决了上述问题[3]。目前，国内外已研制出多种类型的锈蚀转化剂[4,5]。所谓锈蚀转化剂，就是利用活性有效组分，将钢铁表面疏松的锈

定稿日期：2014-04-16
作者简介：宋轶黎，男，1988年生，硕士
通讯作者：雍兴跃，E-mail：yongxy@mail.buct.edu.cn，研究方向为腐蚀与防护
DOI：10.11903/1002.6495.2014.089



层予以封闭、钝化和转化[6-8]，使其与钢铁结构牢固地附着在一起；或将活泼有害的铁化合物经钝化或转化，变成稳定的无害物质存在于漆膜之中，从而达到不除锈也能防锈的目的[9]。锈蚀转化剂在强腐蚀性环境下对基材没有保护作用，甚至是有害的[9]。针对不同腐蚀性环境需要使用对应的锈蚀转化剂[10]。

锈蚀转化剂有以双氧水为主的锈蚀转化剂，其机理为生成钝化氧化膜[11]。有研究[12,13]发现，锈蚀转化剂处理锈蚀碳钢表面的效果很好，优于酸洗后再磷化处理。叔丁醇，异丙醇有利于提高锈蚀转化剂的渗透能力和附着力[14]。在锈蚀转化剂中，单宁酸和磷酸能与铁锈反应生成稳定的化合物[15]。在有氯根存在的腐蚀性环境介质中，涂有锈蚀转化剂的锈蚀层主要是α-FeOOH和γ-FeOOH。在非腐蚀性环境介质中，锈蚀转换层主要为β-FeOOH、Fe_3O_4和γ-Fe_2O_3[16]。当锈蚀转化涂层浸泡在NaCl溶液中时，则可能产生氢氧化物[16]。然而，也有研究[17-24]认为单宁酸及其他添加剂对防腐没有帮助。可见，锈蚀转化剂的作用机制很复杂，并且因其构成组分差异而不同。

本文通过锈蚀转化涂层形貌的变化，研究了锈转化涂层的转化过程。同时，采取X射线光电子能谱 (XPS) 方法，定量分析锈蚀转化涂层中的Fe^{3+}、Fe^{2+}，研究了锈蚀转化剂对Fe^{3+}离子的转化能力。在此基础上，进一步分析了锈蚀转化剂的转化机制，从而为研究新型锈蚀转化剂提供依据。

2 实验方法

试样为Q235-A钢，其成分 (质量分数，%) 为：C 0.14~0.22，Si≤0.07，Mn 0.30~0.60，P≤0.045，S≤0.050，其余为Fe。首先用3.5%NaCl溶液使碳钢试样浸润，然后保持在一定湿度的环境中，使碳钢试样表面锈蚀。一周后，在碳钢表面的锈蚀层上，涂上锈蚀转化剂，在室温条件下放置12 h，采用SP250MK3扫描电镜 (SEM) 观察锈蚀层和锈蚀转化涂层形貌，并进行能谱 (EDS) 测试，分析锈蚀层和锈转化涂层中的元素组成。由于Be窗口厚度约为8 mm，为了检测B、C、N、O、F等超轻元素，现在广为使用超薄窗口探测器，利用超薄膜塑料代替Be窗，厚度小于1 mm。同时，利用原子力显微镜 (AFM) 对腐蚀试样表面做进一步的形貌表征，并利用相应的软件对腐蚀表面的粗糙度定量分析。其扫描范围5 μm×5 μm，扫描速率0.9042 Hz。

利用ESCALAB 250X XPS对锈蚀层和锈转化涂层中的Fe进行了分析。然后通过软件XPS PEAK对测试结果进行分峰处理，得到锈蚀层转化前后铁的氧化物存在形式。

将锈蚀转化剂分别涂在碳钢锈层表面和普通玻璃板上，72 h之后，将形成锈蚀转化涂层和锈蚀转化剂膜取下，并利用MODEL 205傅立叶红外光谱仪对这两种薄膜进行FTIR红外光谱分析，分析得出锈蚀转化剂中有机官能团，进而判定锈蚀转化剂中的关键有机化合物。

3 结果与讨论

3.1 锈蚀转化涂层形貌的演化

为了研究锈蚀转化涂层形貌随着时间的变化，采用SEM对钢板锈蚀层和锈蚀转化涂层进行了分析，如图1所示。

由图1a可见，碳钢表面的锈蚀层形貌疏松，多簇。当在锈蚀层上涂覆锈蚀转化剂24 h后，表面出现众多灰白色颗粒状小点 (图1b)。随着时间的延长，锈蚀转化剂中的活性组分与碳钢表面锈蚀层之间的反应不断进行，灰白色颗粒小点渐渐减少，并且与周围融为一体 (图1c和d)。实验结果表明，随着时间的延长，锈蚀转化剂与锈蚀层的反应一直在不断进行。锈蚀转化剂与锈蚀层的反应一般在72 h左右才可基本完成。

采用AFM对锈蚀转化涂层形貌进行了分析结果如图2所示。

由图2a可知，在锈蚀层表面涂刷锈蚀转化剂24 h之后，AFM的相图呈2种颜色，说明此时锈转化涂层中存在两相，由粗糙度分析可知，其表面粗糙度为131.44 nm (图2b)。当锈蚀转化剂反应达到72 h后，AFM的相图呈单色 (图2c)，说明随着反应的进行，锈转化涂层由两相组成渐渐变为一相，其表面粗糙度也降为29.94 nm (图2d)。由此可见，在锈蚀转化涂层中，确实发生了一些化学反应，反应结果使得锈蚀转化涂层最终融为一体，成为均匀相，锈蚀转化涂层表面粗糙度也降低。

3.2 锈蚀转化剂对Fe^{3+}的转化能力

为了研究锈蚀转化剂对Fe^{3+}的转化能力，采取XPS技术，对比测试了锈蚀层和锈蚀转化涂层中Fe (Fe(2p3)) 的XPS谱。同时，利用软件XPS PEAK对测试结果进行分峰处理，得到了相关铁氧化物峰，并进行了计算。结果如表1和图3所示所列。

由图3a可知，在锈蚀层中，Fe以Fe_2O_3 (结合能：710.8 eV)、Fe_3O_4 (结合能：710.5 eV) 和FeOOH (结合能：711.5 eV) 的形式存在。当锈蚀转化剂与锈蚀层发生反应后，在形成的锈蚀转化涂层中，铁元素存在形式发生了一些变化，见图3b。从表1可以看出，与锈蚀层相比，锈蚀转化剂与锈蚀层发生反应后，锈转

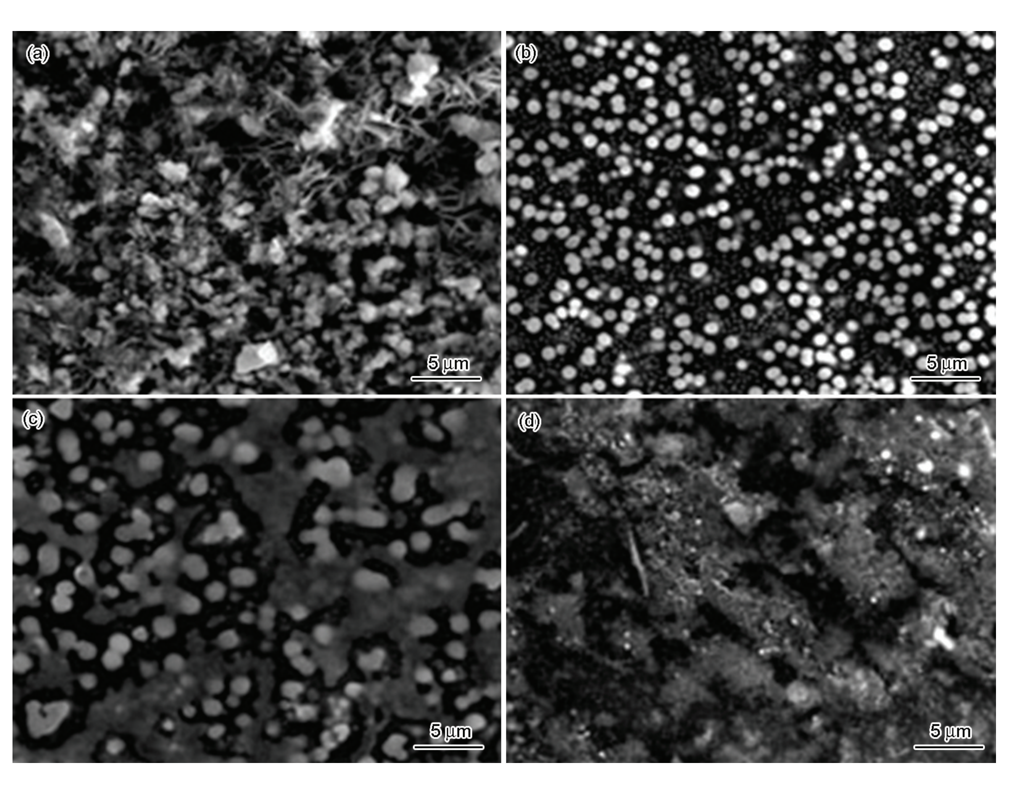


图1 锈蚀转化涂层的SEM像

Fig.1 SEM images of rust layer and rust-converting coatings after converting for 0 h (a), 24 h (b), 48 h (c) and 72 h (d)

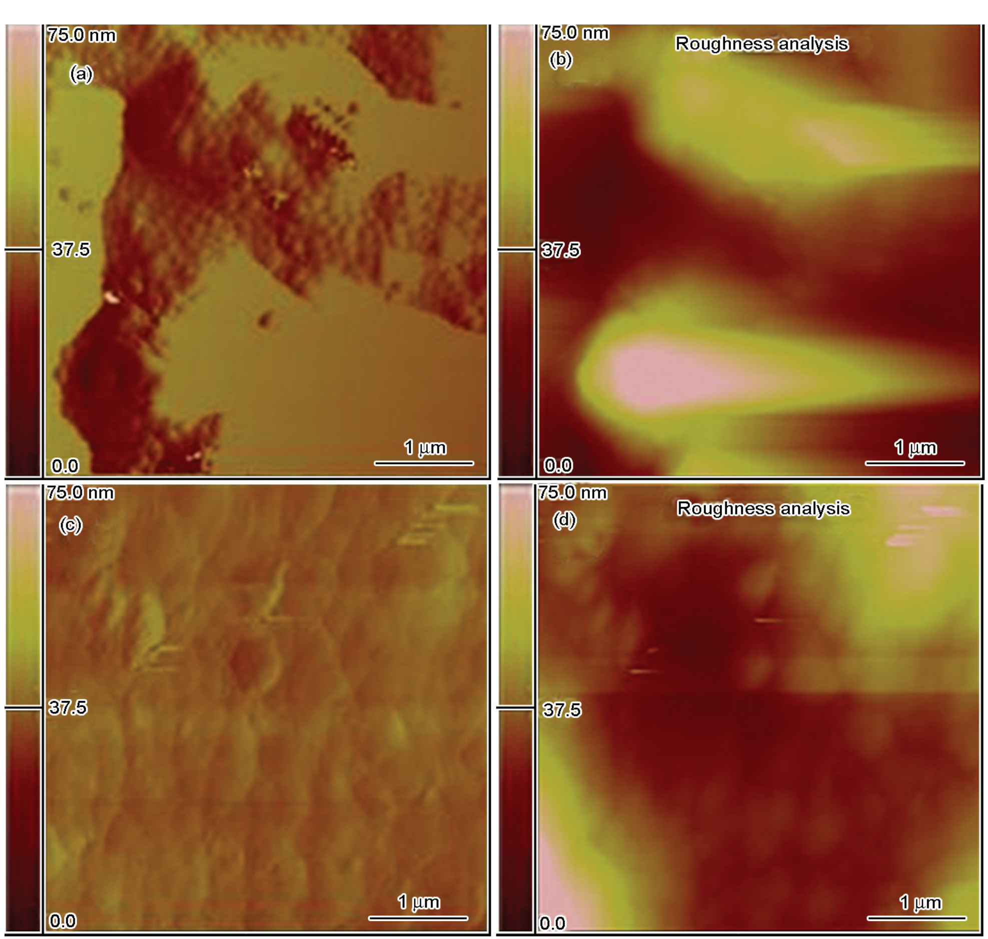
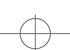


图2 锈蚀转化涂层的AFM像

Fig.2 AFM phase (a, c) and height (b, d) images of rust-converting coating at 24 h (a, b) and 72 h (c, d)



化涂层中出现了明显的FeO (结合能：709.8 eV) 相，并且其含量达到17.58%；FeOOH由43.14%增加到47.76%，Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 的含量分别由29.66%和27.20%下降到15.61%和19.05%。可见，锈蚀转化剂能使锈蚀层中疏松的 Fe_2O_3 部分转化为FeO和FeOOH。而FeO可与包括 Fe_2O_3 在内等多种金属氧化物形成稳定的晶尖石结构，FeOOH可与二价金属氧化物形成稳定的Fe化合物[1]，从而具有一定的保护作用。

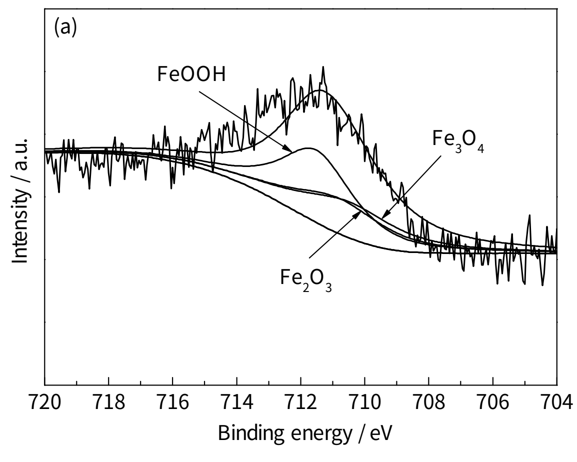
3.3 锈蚀转化剂的作用机理

3.3.1 元素分析　为了研究锈蚀转化剂的作用机理，采用SEM-EDS技术，对比研究了锈蚀层能谱和锈蚀转化涂层的EDS，元素分析结果如表2和3所列。

表1 锈蚀层与锈蚀转化涂层中的铁氧化物

Table 1 Iron oxides of rust layer and rust-converting coating calculated based on Fe2p3 XPS spectra (mass fraction / %)

Iron oxide	Rust layer	Rust-converting coating
FeO	0.01	17.58
Fe_3O_4	29.66	15.61
Fe_2O_3	27.20	19.05
FeOOH	43.14	47.76



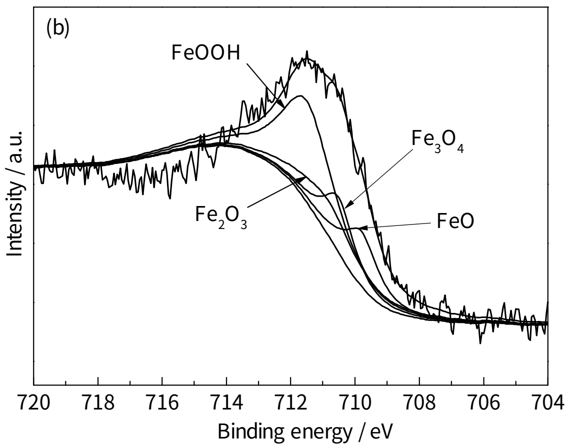


图3 锈蚀层与锈蚀转化涂层中Fe2p3的XPS谱

Fig.3 Fe2p3 XPS spectra of rust layer (a) and rust-converting coating (b)

从表2可见，对于一般碳钢的锈蚀层，主要含有Fe。除此之外，还含有O和少量的Cl。说明锈蚀层中主要为 Fe_2O_3 成分。同时，还含有NaCl等杂质成分。这是因为碳钢试样采用的NaCl溶液浸润的缘故。

从表3可知，在锈蚀转化涂层中，Zn，Cl，P，C等含量有较大的提高。除此之外，还含有少量的Si，S等。经过测试，锈蚀转化剂显酸性，pH值为3，推测在锈蚀转化剂中含有无机磷酸。对于Zn，其来源应为锈蚀转化剂中的ZnO，Cl其来源为锈蚀转化剂中常有的添加剂氯化石蜡，P除了来源于磷酸，可能还来源于磷酸酯表面活性剂，C则来源于碳氢有机化合物。除此之外，还含有少量的硅酸盐、硫酸盐等无机化合物。

3.3.2 有机物的分析　为了进一步分析锈蚀转化剂中的有机成膜物质的组分，采取红外光谱对锈蚀转化剂膜和锈蚀转化涂层进行了分析。

在锈蚀转化剂中，使用广泛的有机成分有单宁酸、丙烯酸、磷酸酯等[1,5,15]，单宁酸可以抑制锈转化涂层表面泛白和粉化。丙烯酸聚合速度快，结合力强。磷酸酯一般用于改性丙烯酸和氯化石蜡，能增强涂层耐盐雾性能。从图4a可见，在3278 cm^{-1} 处的峰并不是宽而平的峰，所以不完全是水或是醇的羟

表2 锈蚀层元素分析

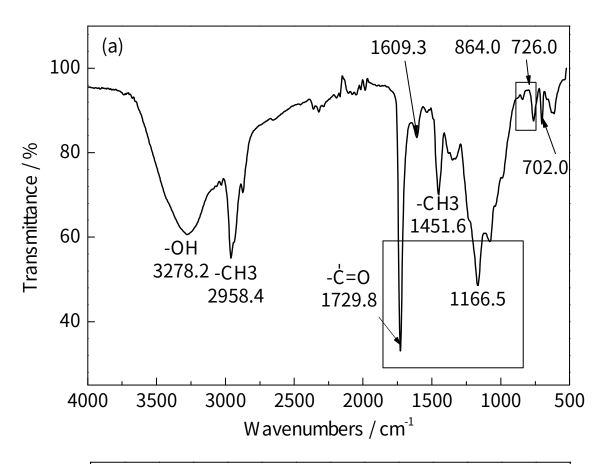
Table 2 Elemental analysis of rust layer (mass fraction / %)

Elements	QTY	Element	QTY	Element	QTY
C	04.79	Si	00.61	Ca	01.27
O	20.86	P	00.05	Fe	67.48
Na	01.40	S	00.37	Zn	00.68
Mg	00.34	Cl	01.50	---	---
Al	00.36	K	00.30	---	---

表3 锈蚀转化剂涂层元素分析

Table 3 Elemental analysis of rust-converting coating (mass fraction / %)

Element	QTY	Element	QTY	Element	QTY
C	38.59	Si	01.13	Ca	00.43
O	25.94	P	05.77	Fe	00.54
Na	02.05	S	01.10	Zn	11.28
Mg	00.40	Cl	12.18	---	---
Al	00.53	K	00.06	---	---



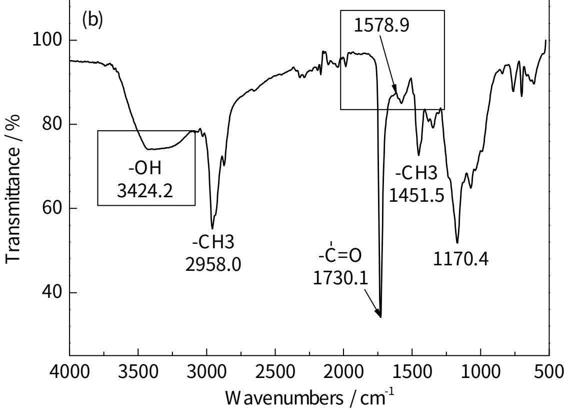


图4 锈蚀转化剂膜和锈蚀转化涂层的FTIR图谱

Fig.4 FTIR analysis of rust converter film (a) and rust converting coating (b)

基，也有可能是其他有机物的羟基。1609 cm^{-1}处和864 cm^{-1}、762 cm^{-1}处的峰分别对应着苯环骨架振动和C-H的σ键伸缩振动，符合酚羟基的特征，证实了酚羟基的存在。1729和1166 cm^{-1}处的峰为羧基上的C=O和C-O的特征，说明在锈蚀转化剂中含有一种或多种羧酸类物质，可能为单宁酸、磷酸酯中的酯基和丙烯酸的羧基。锈转化涂层呈蓝黑色，符合单宁酸铁络合物的特征[25]，说明了在锈蚀转化剂中存在单宁酸。2958 cm^{-1}左右的峰对应脂类物质C=O上羰元素连接的甲基。通过上述分析，结合锈蚀转化剂的用途及一般锈蚀转化剂的成分，推测在锈蚀转化剂中除了含有单宁酸外，还含有丙烯酸、磷酸酯等。

对比图4a，从图4b可见，锈蚀转化剂与锈蚀层发生反应后，在锈蚀转化涂层的红外图谱上，3248 cm^{-1}处的峰红移至3424 cm^{-1}，这是由于单宁酸和金属离子络合后基团共面性增加，导致酚羟基处峰红移[26]，并且是单宁酸的酚羟基与Fe^{3+}发生络合反应所导致。在反应中，单宁酸的酚羟基以氧负离子的形式与Fe^{3+}形成的五元环络合物，性质非常稳定[27]。1609 cm^{-1}处苯环骨架振动的峰也由于络合物的形成而向低波数移动到1578 cm^{-1}。由此，也说明了单宁酸对铁锈的转化作用确实能够形成稳定的络合物，从而对生锈碳钢的表面起到保护作用。

3.3.3 锈转化剂的作用机理　根据上述分析结果，可以推断锈蚀转化剂的作用机理如下：

首先，在酸性环境中，锈蚀层中的Fe^{3+}与基材铁原子反应，使锈蚀层中的Fe^{3+}转化为Fe^{2+},还原反应式如下：

$$Fe^{3+} + e = Fe^{2+} \quad (1)$$

其次，磷酸根离子与Fe^{2+}、Zn^{2+}反应，生成$Fe_3(PO_4)_2$、$Zn_3(PO_4)_2$，形成钝化膜。化学反应式如下：

$$3Fe^{2+} + 2PO_4^{3-} = Fe_3(PO_4)_2 \quad (2)$$

$$3Zn^{2+} + 2PO_4^{3-} = Zn_3(PO_4)_2 \quad (3)$$

对于未经还原的Fe^{3+}，一方面是与磷酸根离子反应，可形成磷酸铁保护膜，这种致密的钝化膜不溶于水，硬度高，附着力优异，呈现出卓越的防锈性能[15,28]。化学反应式如下：

$$Fe^{3+} + PO_4^{3-} = FePO_4 \quad (4)$$

另一方面，Fe^{3+}和单宁酸反应，首先生成单宁酸络合物单体，每个单宁酸中存在多个络合物单体，然后通过Fe^{3+}连接2个络合单体，生成性质稳定的环状络合物。反应如下：

Fe^{3+}+ (R为未参与未反应部分) → (单宁酸铁络合物单体) +3H^+ (5)

(6)

(多元环状络合物)

最后，其他反应为：

$$2Fe^{2+} + SiO_4^{2-} = Fe_2SiO_4 \quad (7)$$

$$Fe^{2+} + SO_4^{2-} = FeSO_4 \quad (8)$$

$$2Zn^{2+} + SiO_4^{2-} = Zn_2SiO_4 \quad (9)$$

$$Zn^{2+} + SO_4^{2-} = ZnSO_4 \quad (10)$$

由上述可见，该锈蚀转化剂的作用机理是，利用适量磷酸的加入，形成酸性环境，促使铁锈中的Fe^{3+}发生还原反应，使其转化为Fe^{2+}，完成锈蚀产物的部分转化。转化后的Fe^{2+}，包括Zn^{2+}，与锈蚀转化剂中的阴离子，比如PO_4^{3-}，SiO_4^{2-}和SiO_4^{2-}等反应，生成相应的亚铁盐、锌盐化合物。未转化的Fe^{3+}不仅能和磷酸根离子生成稳定的磷酸铁保护膜，同时，还能和有机组分单宁酸形成单宁酸铁络合物。由此，形成

了以$Zn_3(PO_4)_2$、$Fe_3(PO_4)_2$、$FePO_4$以及单宁酸铁络合物为主的混合保护膜。这样，一方面有利于钢表面的保护，避免二次生锈；另一方面，也有利于提高面漆等的附着力，增强涂层的变化效果。

4 结论

(1) 在锈蚀层表面涂覆锈蚀转化剂之后，锈蚀转化剂中的活性组分将与铁锈发生一些化学反应，使得锈蚀转化涂层融为一体，成为均匀相，表面粗糙度降低。

(2) 该锈蚀转化剂为酸性，pH值为3，能够促使铁锈中的Fe^{3+}发生氧化还原反应，使其转化为Fe^{2+}。在此过程中，锈蚀转化剂中的无机阴离子和单宁酸等有机化合物组分，将与Fe^{3+}、Fe^{2+}进行化学反应，形成稳定的无机盐和有机络合物的混合保护膜。

参考文献

[1] 胡文阁, 彭冰. 带锈涂料的应用及发展前景 [J]. 涂料工业, 2001, (8): 34

[2] 曹宏斌. 外壳锈蚀的质量分析 [J]. 电子元器件应用, 2001, 3(7): 42

[3] 杜克敏. 带锈涂料现状及其发展趋势 [J]. 上海涂料, 2010, 48(1): 33

[4] 战风昌, 李悦良. 专用涂料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1988

[5] Yamashita M, Misawa T. Recent progress in the study of protective rust-layer formation on weathering steel [J]. Corrosion, 1988, 3: 357

[6] 李振华, 范细秋, 余永群. 铁锈蚀转化剂防锈机理研究 [J]. 科技信息, 2009, 19: 415

[7] Barrero C A, Ocampo L M, Arroyave C E. Possible improvements in the action of some rust converters [J]. Corros. Sci., 2001, 43: 1003

[8] Singh D, Shyamjeet Y. Role of tannic acid based rust converter on formation of passive film on zinc rich coating exposed in simulated concrete pore solution [J]. Surf. Coat. Technol., 2008, 202: 1526

[9] Ocampo L M, Margarit I C P, Mattos O R, et al. Performance of rust converter based in phosphoric and tannic acids [J]. Corros. Sci., 2004, 46: 1515

[10] Collazo A, N'ovoa X R, P'erez C, et al. EIS study of the rust converter effectiveness under different conditions [J]. Electrochim. Acta, 2008, 53: 7565

[11] 廖原. 青铜文物锈蚀机理及有害锈蚀转化剂研究 [J]. 文物保护与考古科学, 2003, 15(2): 20

[12] 段林峰, 张志明. 锈转化剂性能的研究 [J]. 全面腐蚀控制, 1999, 13(4): 10

[13] 段林峰. 锈转化剂在防腐工程中的应用 [J]. 全面腐蚀控制, 1997, 11(4): 44

[14] Barrero C A, Ocampo L M, Arroyave C E. Possible improvements in the action of some rust convters [J]. Corros. Sci., 2001, 43: 1003

[15] 顾宝珊, 纪晓春, 张启富等. ps-02铁锈蚀转化剂的研制 [J]. 材料保护, 1999, 32(12): 19

[16] Collazo A, N'ovoa X R, P'erez C, et al. The corrosion protection mechanism of rust converters: An electrochemical impedance spectroscopy study [J]. Electrochim. Acta, 2010, 55: 6156

[17] Masato Y, Hiroo N, Toshihei M, et al. Structure of protective rust layers formed on weathering steels by long-term exposure in the industrial atmospheres of Japan and North America [J]. ISIJ Int., 1998, 38(3): 285

[18] Favre M, Landolt D. The influence of gallic acid on the reduction of rust on painted steel surfaces [J]. Corros. Sci., 1993, 34(9): 1481

[19] Favre M, Landolt D, Hoffman K, et al. Influence of gallic acid on the phase transformation in iron oxide layers below organic coatings studied with Moessbauer spectroscopy [J]. Corros. Sci., 1998, 40(4/5): 793

[20] Rahim A A, Rocca E, Steinmetz J, et al. Mangrove tannins and their flavanoid monomers as alternative steel corrosion inhibitors in acidic medium [J]. Corros. Sci., 2007, 49(2): 402

[21] Matamala G, Smeltzer W, Droguett G. Comparison of steel anticorrosive protection formulated with natural tannins extracted from acacia and from pine bark [J]. Corros. Sci., 2000, 42(8): 1351

[22] Nasrazadani S. The application of infrared spectroscopy to a study of phosphoric and tannic acids interactions with magnetite (Fe_3O_4), goethite (α-FeOOH) and lepidocrocite (γ-FeOOH) [J]. Corros. Sci., 1997, 39(10/11): 1845

[23] Gust J, Bobrowicz J. Sealing and anti-corrosive action of tannin rust converters [J]. Corrosion, 1993, 49(1): 24

[24] Feliu S, Galv'an J C, Feliu Jr S, et al. An electrochemical impedance study of the behaviour of some pretreatments applied to rusted steel surfaces [J]. Corros. Sci., 1993, 35(5-8): 1351

[25] 罗庆云, 马文秀, 孙达旺. 单宁用于带锈钢铁防蚀处理的研究 [J]. 林产化学与工业, 1988, 18(4): 68

[26] 范小娜, 丁冶春, 程庚金生等. 稀土离子Pr~(3+)、Nd~(3+)与单宁酸配合物的合成及其红外、紫外光谱分析 [J]. 赣南医学院学报, 2004, 24(3): 243

[27] 石闪闪, 何国庆. 单宁酸及其应用研究进展 [J]. 食品工业科技, 2012, 4: 14

[28] 帅玉妹, 徐小兵. 金属表面除锈、防锈二合一产品的开发 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003, 15(5): 307

